

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-198976

(43)公開日 平成8年(1996)8月6日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 J 5/00

C E Y

C 0 8 K 7/16

C 0 8 L 33/12

L H T

L J C

// (C 0 8 L 33/12

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-12438

(22)出願日 平成7年(1995)1月30日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 前川 智博

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(72)発明者 真鍋 健二

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 光拡散性メタクリル系樹脂板

(57)【要約】

【目的】 高い延伸率の2次加工成形を行っても、均一な艶消し表面を有し、耐衝撃性の低下の少ない光拡散性メタクリル系樹脂板に提供するものである。

【構成】 極限粘度 [η] が0.25~1.5 dl/g のメタクリル酸メチルを主成分とするメタクリル系樹脂100重量部に、

①多層構造弹性体: 5~50重量部、

②重量平均粒子径10~50 μmのアクリル系架橋重合体: 5~20重量部、

③重量平均粒子径1~10 μmの光拡散剤粒子: 0.5~5重量部

を分散させた光拡散性メタクリル系樹脂板。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】極限粘度 $[\eta]$ が0.25~1.5d1/gのメタクリル酸メチルを主成分とするメタクリル系樹脂100重量部に、

- ①多層構造弹性体：5~50重量部、
 - ②重量平均粒子径10~50μmのアクリル系架橋重合体：5~20重量部、
 - ③重量平均粒子径1~10μmの光拡散剤粒子：0.5~5重量部
- を分散させた光拡散性メタクリル系樹脂板。

【請求項2】多層構造弹性体の重量を (W_1) 、アクリル系架橋重合体の重量平均粒子径を (D_p) 、アクリル系架橋重合体の重量を (W_2) としたとき、下記【数1】式を満足する【請求項1】記載の光拡散性メタクリル系樹脂板。

$$【数1】 (W_1 / W_2)^2 / D_p > 0.02$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、入射した光を拡散透過すること及び均一な艶消し表面を有する光拡散性メタクリル系樹脂板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より光拡散性樹脂板として、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート、塩化ビニル系樹脂のごとく透明性樹脂に有機系や無機系の光拡散剤を分散させ板状としたものが用いられている。最近は光の拡散透過の性能だけでなく高級感や反射防止という観点から光の拡散反射、いわゆる艶消しという性能も重視され、その様な性質兼ね備えた板として種々の提案がある。例えば、特開昭58-29622号公報には、メタクリル酸メチル重合体100部に対して、タルク微粉体1.0~5.0部及び硫酸バリウム微粉体0.1~1.0部を配合し、混練押出してなる艶消し表面を有しかつ防眩効果のすぐれたアクリル樹脂板が開示されている。特開昭61-78859号公報には、メチルメタクリレート系重合体100重量部に対して、アルキル基の炭素数1~4のアルキルメタクリレート、芳香族ビニルモノマー、アルキル基の炭素数1~8のアルキルアクリレートからなる非架橋性モノマーと、架橋性モノマー0.3~3重量%を重合して得られる粒子径30~300μの架橋ポリマーを1~20重量部と無機化合物の微粒子を0.1~5重量部配合して得られる光散乱性アクリル樹脂組成物が開示されている。これら、光拡散性樹脂板の用途としては従来より透過型ディスプレイ、照明板、照明カバー等が挙げられているが、これらの用途には、該板をさらに加熱して2次成形加工したものである。この2次成形加工方法としては、例えば、フリープロー成形、フリーパキューム成形、突上げ成形、リッジ成形、ストレート成形、ドレープ成形、リバースドロー成形、エアスリップ成形、プラグアシスト成形、プラグアシストリバースド

10

ロー成形法等が挙げられる。これらの成形方法は、材料の延伸を伴うが、最近になって、照明カバーのごとき成形品形状の複雑化及び成形加工技術の向上により、延伸率が部分的に50%を超えるような高延伸成形が行われるようになってきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の光拡散板ではこのような成形を行うと表面状態つまり艶消しが不均一になったり、高延伸部が割れ易くなる傾向があった。例えば、特開昭58-29622号公報記載の樹脂板は、高延伸成形を行うと光沢にむらの有る不均一な艶消し表面状態となる。さらに成形後の耐衝撃強度も低下する。特開昭61-78859号公報記載の組成物は、高延伸成形後も艶消し状態は均一なままだが、耐衝撃強度は大幅に低下する。

【0004】そこで本発明は、2次加工で高い延伸率の成形を行っても、均一な艶消し表面を有し、耐衝撃性の低下の少ない光拡散性メタクリル系樹脂板に提供するものである。

【0005】

20

【課題を解決するための手段】本発明は、極限粘度 $[\eta]$ が0.25~1.5d1/gのメタクリル酸メチルを主成分とするメタクリル系樹脂100重量部に、多層構造弹性体5~50重量部、重量平均粒子径10~50μmのアクリル系架橋重合体5~20重量部、重量平均粒子径1~10μmの光拡散剤粒子0.5~5重量部を分散させた光拡散性メタクリル系樹脂板を提供するものである。

【0006】本発明に用いるメタクリル酸メチルを主成分とするメタクリル系樹脂とは、メタクリル酸メチル単独重合体あるいはメタクリル酸メチルを50重量%以上と、他のビニル単量体との共重合体である。該ビニル単量体としては、例えばメタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸、アクリル酸などの不飽和酸類、スチレン、α-メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等である。またこの共重合体には、無水グルタル酸単位、グルタルイミド単位をさらに含んでいても良い。本発明においては、これらメタクリル系樹脂の中で極限粘度 $[\eta]$ が0.25~1.5d1/gのものが適している。 $[\eta]$ が0.25d1/g未満だと、高延伸成形が困難になる。さらに成形時の温度が僅かでも不足すると基材樹脂と架橋重合体粒子及び光拡散剤の界面で

30

30

40

40

剥離が起こり耐衝撃性が低下する傾向となる。〔η〕が1.5 dL/gを超えると成形性には問題は無いが成形品の機械的物性が低下する。

【0007】本発明における多層構造弹性体とは、少なくとも2層構造よりなり、ゴム弹性の層またはエラストマーの層を20~60重量%を内在させた粉粒体であり、例えば特公昭55-27576号公報や特開平1-252653号公報に記載のものを用いることができる。

【0008】多層構造弹性体の量は、該メタクリル系樹脂100重量部に対して5~50重量部、好ましくは10~40重量部である。5重量部未満であると耐衝撃性が不足し、50重量部より多いと剛性が低くなり好ましくない。

【0009】アクリル系架橋重合体とは、アクリル系単量体を50重量%以上、その他の不飽和二重結合を分子内に1個有する単量体を49.9重量%以下、不飽和二重結合を分子内に少なくとも2個有する多官能単量体を0.1~50重量%の共重合体である。

【0010】アクリル系単量体とは、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸、メタクリル酸等がある。

これらの単量体は二種類以上併用しても良い。

【0011】不飽和二重結合を分子内に1個有する単量体とは、前記のアクリル系単量体成分以外であれば特に制限はないが、スチレン、α-メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどである。これらの単量体も二種類以上併用しても良い。

【0012】該多官能単量体とは、先述の単量体と共に重合可能で共役ジエンを除くものである。例えば、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリル酸エステル、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリル酸エステル、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリル酸エステルのようなアルキルジオールジ(メタ)アクリル酸エステル類；エチレングリコールジ(メタ)アクリル酸エステル、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリル酸エステル、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリル酸エステル、プロピレングリコールジ(メタ)アクリル酸エステル、テトラブロピレングリコールジ(メタ)アクリル酸エステルのようなアルキレングリコールジ(メタ)アクリル酸エステル類；ジビニルベンゼン、ジアリルフタル酸エステルのような芳香族多官能化合物；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリル酸エステル、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリル酸エステ

ルのような多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類やアリルメタクリル酸エステル等が挙げられる。これらの単量体も二種類以上併用しても良い。

【0013】アクリル系架橋重合体は、前述の単量体の混合物を懸濁重合法、ミクロ懸濁重合法等の手法を用いて球状に重合せしめたものである。例えば特開平5-155907号公報記載の方法によって得られた粒子等がある。

【0014】アクリル系架橋重合体の粒子径は重量平均で10~50μm、好ましくは15~40μmである。粒子径が10μm未満であると充分な艶消し表面を得られない。又、50μmを超えると成形時に該粒子の部分から亀裂が発生しやすくなり、耐衝撃性を低下させる。

【0015】アクリル系架橋重合体の添加量は該メタクリル系樹脂100重量部に対して5~20重量部、好ましくは10~20重量部である。5重量部より少ないと均一な艶消しが得られず、20重量部を超えると耐衝撃性を低下させる。

【0016】光拡散剤としては有機系、無機系いずれも使用可能である。例えば無機系では、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルク、マイカ、ガラス、シリカ等、有機系ではスチレン系架橋重合体、シリコン系架橋重合体、フッ素系重合体、アクリル系架橋重合体等が挙げられる。なかでも、基材であるメタクリル系樹脂の屈折率の差の絶対値が0.03~0.16のものが好適に利用できる。

【0017】光拡散剤の粒子径は重量平均で1~10μmである。1μm未満であると光拡散性が低下し、10μmを超えると延伸後の艶消しにむらが出るほかに耐衝撃性を低下させる。

【0018】光拡散剤の添加量は0.5~5重量部である。0.5重量部未満であると光拡散性が不足し、5重量部を超えると延伸後の艶消しに影響が出るほかに耐衝撃性を低下させる。

【0019】本発明のメタクリル系樹脂板をより高性能な組成として、多層構造弹性体の重量(W_1)、アクリル系架橋重合体の重量平均粒子径を(D_p)、アクリル系架橋重合体の重量を(W_p)とし、下記〔数2〕式を満足するものがある。

【0020】

$$〔数2〕 (W_1 / W_p)^2 / D_p > 0.02$$

【0021】前述の式は多層構造弹性体の量とアクリル系架橋重合体の粒子径と量が、成形品の耐衝撃性に大きな影響を及ぼしていることを表している。この中でも(W_1)と(W_p)の比が特に大きく影響することが分かった。これらの知見より、耐衝撃性を高いレベルで維持することのできる組成範囲を特定することができた。なお、前述の式の値の上限は、10である。

【0022】本発明の光拡散性メタクリル系樹脂板とは、いわゆるシート、板と称されるものである。その厚みは特に制限はしないが、概ね0.8mm~10mm

程度である。

【0023】基材のメタクリル系樹脂と、分散させる各成分とから本発明の光拡散性メタクリル系樹脂板とするには、ヘンシェルミキサー、タンブラー等で機械的に両者を混合し、一軸、二軸の押出機等で溶融混練した後、押出成形つまりTダイ、ロールユニットを介して板状とする方法：両者を機械的に混合し、一軸、二軸の押出機等でペレット化し、該ペレットを射出成形やプレス成形により板状とする周知の方法がある。

【0024】また、分散させる各成分を、基材のメタクリル系樹脂を構成する単量体及び、その部分重合体を含むシロップに混ぜて、キャスト重合、連続キャスト重合させて板状とする方法がある。

【0025】また、本発明のメタクリル系光拡散性樹脂板に、周知の各種添加剤を加えてもよい。

【0026】

【発明の効果】本発明の光拡散性メタクリル系樹脂板は、高延伸の2次成形加工を行っても、均一な艶消し表面となり、さらに高いレベルの耐衝撃性を有している。該樹脂板から成形した高延伸の成型品は、光拡散性、艶消し性、耐衝撃性が要求される照明カバー等に好適に利用できる。

【0027】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によって何等制限されるものではない。なお、評価方法は以下の通りである。

・突上成形；30cm×20cmの樹脂板をオーブンで170℃に加熱し、突き上げ成形機（大阪板機製作所製TF-300型、突き上げ面積10cm×5cm、突き上げ高さ10cm）を用いて、側面の延伸倍率約70%に成形し、延伸の試料を作成した。

・プレス成形；樹脂板を、プレス機（神藤金属工業所製、油圧210kg/cm²）を用い、230℃、5分間プレスし、延伸成形の試料とほぼ同一厚みの、非延伸の試料を作成した。

・極限粘度；25℃にてクロロホルム中で測定した。

・平均粒子径；光回折散乱粒径測定機（マルバーン社製、マスターサイザー）で測定し、D50の値を平均粒子径とした。

10

20

30

40

・全光線透過率（T₁₀）；ASTM D1003-61に準拠して、ポイツク積分球式ヘイスメーター（日本精密光学製SEP-HS-30D）により測定した。

・隠ぺい性及び光拡散性；垂直入射光による透過角0度の透過光強度（I₀）、垂直入射光による透過角5度の透過光強度（I₅）、垂直入射光による透過角70度の透過光強度（I₇₀）を（株）村上色彩技術研究所製、自動変角光度計GP-1Rを用いて測定し、I₅ / I₀ を隠蔽性とし、I₇₀ / I₀ を広角側拡散性とした。

・表面光沢度；JIS Z-8741の光沢度測定に準拠して光沢度計（スガ試験機（株）製 UGV-4D）により60度反射にて測定した。

・耐衝撃強度；7cm×7cmの試料の周囲を支え、その中心に重量200gの鋼球を落下させ、ひびが入った高さ（cm）を耐衝撃性とした。

・延伸率；延伸加工の前後の樹脂板の厚みを測定し、 $\sqrt{(\text{原板の厚み}/\text{成形後の厚み}) - 1} * 100\%$ の式で算出した。

【0028】参考例 アクリル系架橋重合体の製造

特開平5-155907号公報の実施例4に記載の方法で得られたアクリル系架橋重合体粒子（メタクリル酸メチル9.6%/アクリル酸メチル4%共重合体 D₅₀=50μm）を風力分級機（日清エンジニアリング（株）製 TC-15N）により分級し、D₅₀の値がそれぞれ20μm、35μm、80μmの粒子を得た。

【0029】実施例1～4、比較例1～3

メタクリル樹脂ビーズ（メタクリル酸メチル9.4%/アクリル酸メチル6%共重合体 [η]=0.8d1/g）100重量部に、参考例で得られたアクリル系架橋重合体粒子、3層構造の多層弹性体（特公昭55-27576号公報実施例3に記載の方法で得られたもの）、光拡散剤粒子の表1に示す量とをヘンシェルミキサーで混合した後、押出機で（一軸、スクリュー径40mm、田辺プラスチック（株）製）樹脂温度265℃で溶融混練した後、Tダイ、ポリシングロール3本を介し、2mm厚、巾24cmのシートを得た。得られたシートを、それぞれ突上成形とプレス成形をして評価試料を作成した。評価結果を表2及び表3に示す。

【0030】

【表1】

	多層構 造弹性 体量 重量部	架橋重合体		光拡散剤			$(W_1 / W_2)^2 / D_r$
		粒子径 μm	量 重量部	種類	粒子径 μm	量 重量部	
実施例1	4.7	3.5	2.0	CaCO ₃	8	3.8	0.16
実施例2	2.1	3.5	1.1	BaSO ₄	3	2	0.11
実施例3	8	3.5	1.9	CaCO ₃	6	1.8	0.005
実施例4	5	2.0	5	架橋スチレン	7	2	0.07
比較例1	8	8.0	1.9	CaCO ₃	8	2	0.002
比較例2	0	3.5	1.1	CaCO ₃	8	0.9	0
比較例3	0	—	0	タルク	4	4	—
				BaSO ₄	3	0.8	

【0031】

* * 【表2】

実施例	原 板				プレス成形品（非延伸）				
	T _t %	I _b /I ₀ —	I ₇₀	光沢度 %	T _t %	I _b /I ₀ —	I ₇₀	光沢度 %	耐衝 撃性
1	5.2	0.99	1.8	8	6.6	0.96	1.4	7.5	5.2
2	5.0	0.99	1.7	1.2	6.4	0.73	1.0	7.8	3.6
3	5.8	0.99	1.8	6	7.3	0.90	5	6.8	1.9
4	5.9	0.99	2.0	2.5	7.2	0.96	8	7.4	3.0
比較例									
1	5.6	0.99	1.7	7	7.1	0.93	9	7.2	1.3
2	7.8	0.90	5	1.3	9.0	0.20	1	7.8	1.4
3	5.5	0.99	1.5	6.5	6.6	0.88	1.0	8.0	2.2

【0032】

【表3】

実施例	厚み mm	突き上げ成形品（延伸）						
		延伸率 %	T _t %	I _b /I ₀ —	I ₇₀ %	光沢度 %	耐衝 撃性	艶消し 状態
1	1.46	6.1	6.0	0.96	1.4	1.2	4.5	均一
2	1.43	6.3	5.9	0.95	1.2	1.6	3.2	均一
3	1.29	7.4	7.0	0.96	7	7	1.8	均一
4	1.33	7.1	7.0	0.98	1.1	3.0	2.6	均一
比較例								
1	1.28	7.5	6.7	0.95	1.0	8	8	均一
2	1.49	6.0	8.7	0.85	5	1.7	9	均一
3	1.34	7.0	6.4	0.97	1.3	5.4	1.5	不均一

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶
C 08 L 51:00
33:08)

識別記号 庁内整理番号 F I

技術表示箇所